

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/07444 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 7/18, 7/21,
C08L 83/10, A61K 6/093

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06639

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2000 (12.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 34 407.8 22. Juli 1999 (22.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229
Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BISSINGER, Pe-
ter [DE/DE]; Vorhölzerstr. 10, D-86911 Diessen
(DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10,

D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer
[DE/DE]; Kienbachstrasse 2b, D-82211 Herrsching (DE).
SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Bergstrasse 30,
D-86911 Diessen-Obermühlhausen (DE).

(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner,
Poschingerstrasse 6, D-81628 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), euro-
sches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HYDROLYZABLE SILANES AND POLYMERIZABLE SILANES WITH LOW VISCOSITY AND USE THEREOF

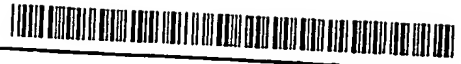
(54) Bezeichnung: HYDROLYSIERBARE UND POLYMERISIERBARE SILANE MIT GERINGER VISKOSITÄT UND DE-
REN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to hydrolyzable and polymerizable, low viscous and flexible silanes of general formula (I):
 $B\{(A)_a-R'-U-R''-SiX_bR_b\}_c$ wherein the radicals and indices have the following meanings: B = a monovalent tetraivalent straight-
chained or cross-linked organic radical with at least one C=C double bond and 4 -50 carbon atoms; X = hydrogen, halogen, hydroxy,
alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl or NR''_2 . R = alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl; R' = alkylene, alkenylene,
arylene, arylenealkylene or alkylenearylene with respectively 0 - 10 carbon atoms, whereby said radicals can be interrupted by oxygen
and sulphur atoms or by amino groups; R'' = hydrogen, alkyl or aryl; U = an inorganically modified organic radical which has a
siloxane, carbosilane or carbosiloxane skeleton with at least two (siloxane, carbosiloxane) silicon or germanium atoms or one (car-
bosilane) silicon or germanium atom and 1 -15 C atoms as well as up to 5 additional heteroatoms from the group of O, S, N; A =
C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR'', OC(O), $NR''C(O)$; a = 1, 2 or 3; b = 0, 1 or 2; a + b = 3; c = 1, 2, 3 or 4; d = 0 or 1.
Despite their low viscosity and flexibility, the silanes do not evaporate from the materials formulated therewith and are individually
suitable or suitable when combined with other constituents for the production of scratch-resistant coatings, filling materials, adhesive
materials, sealing materials, shaped bodies or embedding materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft hydrolisierbare und polymerisierbare, niedrig viskose und flexible Silane der allge-
meinen Formel (I): $B\{(A)_a-R'-U-R''-SiX_bR_b\}_c$, in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben: B = ein ein- bis vierwertiger,
geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen; X =
Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl; Alkoxycarbonyl oder NR''_2 . R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl
oder Arylalkyl; R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei
diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können; R'' = Wasserstoff, Alkyl
oder Aryl; U = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindes-
tens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium- oder Germanium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie
bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, S, N aufweist; A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR'', OC(O), $NR''C(O)$; a
= 1, 2 oder 3; b = 0, 1 oder 2; a + b = 3; c = 1, 2, 3 oder 4; d = 0 oder 1. Trotz ihrer niedrigen Viskosität und ihrer Flexibilität dampfen
die Silane nicht aus den mit ihnen formulierten Massen aus, und sie eignen sich alleine oder zusammen mit anderen Komponenten
zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, Füll-, Klebe- oder Dichtungsmassen, Formkörpern oder Einbettmaterialien.

WO 01/07444 A1

WO 01/07444 A1



Veröffentlicht:

- *Mit internationalem Recherchenbericht.*
- *Mit geänderten Ansprüchen.*

Veröffentlichungsdatum der geänderten Ansprüche:

22. März 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 20. Dezember 2000 (20.12.00) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1 bis 19 neue Ansprüche 1 bis 17 ersetzt (9 Seiten)]

1. Verwendung von Silanen zur Herstellung von Kieselsäurepolykondensaten oder
5 von Kieselsäureheteropolykondensaten durch hydrolytische Kondensation von
einer oder mehreren hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen des Siliciums
und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der
Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben
10 genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in
Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch
Einwirkung von Wasser oder von Feuchtigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß 5
bis 100 Mol-% auf der Basis monomerer Verbindungen der hydrolytisch
kondensierbaren Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel I ausgewählt
werden:

15



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

- 20 B = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter
organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und
4 bis 50 Kohlenstoffatomen;
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl;
Alkoxycarbonyl oder NR''_2 ;
25 R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;
R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit
jeweils 0 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch
Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen
unterbrochen sein können;
30 R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
U = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-,
Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei
(Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium- oder

Germanium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, S, N aufweist;

A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, S, C(O)NR^{''}, OC(O), NR^{''}C(O);

a = 1, 2 oder 3;

5 b = 0, 1 oder 2;

a + b = 3;

c = 1, 2, 3 oder 4;

d = 0 oder 1.

10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

15 B = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 30 Kohlenstoffatomen;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl;

20 R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, OC(O);

25 U = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-, Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium-Atom aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche Heteroatome aus der Gruppe O, N aufweist;

a = 1, 2 oder 3;

b = 0, 1 oder 2;

30 a + b = 3;

c = 1, 2, 3 oder 4;

d = 0 oder 1.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen solche Verbindungen einsetzt, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, die radikalisch oder ionisch polymerisierbar sind.

4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:



in der die Reste R und X die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Indices die folgende Bedeutung haben:

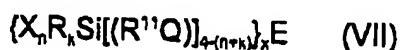
R^{10} = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können;

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe;

e = 0, 1, 2 oder 3;

f = 0, 1, 2 oder 3, mit $e + f = 1, 2$ oder 3.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VII, gegebenenfalls in vorkondensierter Form einsetzt:



In der die Reste R und X die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

5 Q = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR'', mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

E = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung E' mit mindestens einer (für l = 1 und Q = NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet, mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

10 R'' = Alkyl, Aryl oder Alkylarylen;

n = 1, 2 oder 3;

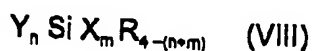
k = 0, 1 oder 2;

l = 0 oder 1;

15 x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung E' minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindung in der Verbindung E' ist, wenn l = 1 und Q für NHC(O)O oder NHC(O)NR'' steht.

20 6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel VII einsetzt, in der sich der Rest E von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung E' mit zwei oder mehr Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen ableitet.

25 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VIII, gegebenenfalls in vorkondensierter Form einsetzt:



30

in der die Reste X und R die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten
1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonanrest enthält;

n = 1, 2 oder 3;

5 m = 1, 2 oder 3, mit $n + m \leq 4$.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
man als weitere hydrolytisch kondensierbare Komponente eine oder mehrere,
im Reaktionsmedium lösliche Aluminium-, Titan- oder Zirkoniumverbindungen,
10 gegebenenfalls in vorkondensierter Form, der Formel:



15 einsetzt, in der M Titan oder Zirkonium bedeutet, die Reste R, R^0 und X gleich
oder verschieden sind, R^0 Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy darstellt, y
eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht,
vorzugsweise für 0, 1 oder 2 und X und R wie in Anspruch 1 oder 2 definiert
sind.

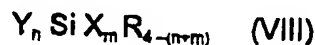
- 20 9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, daß man dem Polykondensat einen oder mehrere Initiatoren
zusetzt und das Polykondensat thermisch, photochemisch, kovalent-nucleophil
oder redoxinduziert härtet.
- 25 10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, daß man dem Polykondensat vor der Polymerisation eine oder
mehrere radikalisch und/oder ionisch polymerisierbare Komponenten zusetzt.
- 30 11. Verwendung von Silanen zur Herstellung von Polymerisaten durch radikalische
Polymerisation einer oder mehrere C=C-Doppelbindungen enthaltender
Verbindungen und gegebenenfalls anderer radikalisch polymerisierbarer
Verbindungen und gegebenenfalls durch ionische Polymerisation einer oder

mehrerer ionisch polymerisierbarer Verbindungen, durch Einwirkung von Wärme und/oder elektromagnetischer Strahlung und/oder redoxinduziert und/oder kovalent-nucleophil, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrere Initiatoren und/oder eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der Formel I:



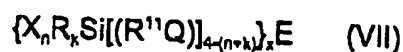
ausgewählt werden, in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationisch polymerisierbare Verbindungen eines oder mehrere Silane der allgemeinen Formel VIII einsetzt:



In der die Reste und Indices wie in Anspruch 7 definiert sind

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere radikalisch polymerisierbare Verbindungen eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VII einsetzt:



In der die Reste und Indices wie in Anspruch 5 definiert sind.

14. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymerisat, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer, hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, Sn, Pb, der

Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, hydrolytisch kondensiert.

5

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:

10

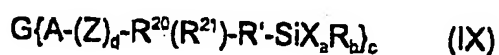


in der die Reste und Indices wie in Anspruch 4 definiert sind.

15

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel IX, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:

20



in der die Reste X, R und R' die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

25

G = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

R²⁰ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10

30

Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

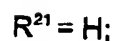


oder

5 A = O, S oder NH für d = 1 und

 Z = CO und

 R²⁰ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10
 Kohlenstoffatomen, wobei diese Rest durch Sauerstoff- und
 Schwefelatome oder durch Amingruppenunterbrochen sein können,
10 und

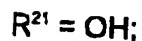


oder

15 A = O, S, NH oder COO für d = 1 und

 Z = CHR, mit R gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

 R²⁰ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10
 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und
 Schwefelatome oder durch Amingruppen unterbrochen sein
20 können, und



oder

25 A = O, S, NH oder COO für d = 0 und

 R²⁰ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10
 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und
 Schwefelatome oder durch Amingruppen unterbrochen sein
 können, und



oder

A = S für d = 1 und
Z = CO und
R²⁰ = N und
5 R²¹ = H;

a = 1, 2 oder 3;
b = 0, 1 oder 2;
a + b = 3;
10 c = 1, 2, 3 oder 4;
d = 0 oder 1.

17. Verwendung der bei der Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 16
hergestellten Kondensate und Polymerisate im dentalen Bereich zur
15 Herstellung von Füllungsmaterialien, Zementen, provisorischen Kronen- und
Brückenmaterialien, Verblendmaterialien, Lacken, Sealern, Haftvermittlern,
Primern und Bondings.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen... die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06639

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9406807 A	31-03-1994	US 5378790 A CA 2144639 A EP 0660839 A JP 8505363 T US 5548051 A	03-01-1995 31-03-1994 05-07-1995 11-06-1996 20-08-1996
JP 07173178 A	11-07-1995	KEINE	
JP 11001530 A	06-01-1999	KEINE	
WO 9822521 A	28-05-1998	DE 19648283 A AU 719390 B AU 5484998 A CA 2246163 A CN 1209821 A EP 0879257 A	28-05-1998 11-05-2000 10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 25-11-1998
DE 19860361 A	29-06-2000	WO 0042092 A	20-07-2000
EP 0963751 A	15-12-1999	JP 2000063225 A	29-02-2000

WEITERE ANGABEN

PCT/SA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1-18 sind teilweise nicht gesucht

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr große Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so groß, daß sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT).

Aus diesen Gründen erscheint die Durchführung einer sinnvollen Recherche und/oder die Erstellung eines vollständigen Recherchenberichtes bezüglich des gesamten Umfangs des/der oben genannten Patentanspruches/Patentansprüche unmöglich. Daher kann die durchgeführte Recherche und der Recherchenbericht nur als vollständig gelten für die Verbindungen, die in den Beispielen auf den Seiten 30, 32, 34, 36 und 38 der Beschreibung erwähnt sind.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30. November 1995 (1995-11-30) & JP 07 173178 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 11. Juli 1995 (1995-07-11) Zusammenfassung ---	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30. April 1999 (1999-04-30) & JP 11 001530 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO LTD), 6. Januar 1999 (1999-01-06) Zusammenfassung ---	1,2
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GOEDEL, WERNER A. ET AL: "Introducing rubber into the Langmuir-Blodgett technique" retrieved from STN Database accession no. 126:226116 XP002150493 Zusammenfassung & POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.) (1997), 38(1), 960 , ---	1,2
A	WO 98 22521 A (GUGGENBERGER RAINER ;SOGLOWEK WOLFGANG (DE); WEINMANN WOLFGANG (DE) 28. Mai 1998 (1998-05-28) Spalte 3 Seite 6-13 Seite 22-24 ---	1,4,13, 19
P,X	DE 198 60 361 A (ESPE DENTAL AG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Seite 8-14 ---	1-19
P,X	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15. Dezember 1999 (1999-12-15) Seite 7 -Seite 9 -----	1,2

PCT/EP 00/06639

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06639

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9406807	A	31-03-1994	US 5378790 A	03-01-1995
			CA 2144639 A	31-03-1994
			EP 0660839 A	05-07-1995
			JP 8505363 T	11-06-1996
			US 5548051 A	20-08-1996

JP 07173178	A	11-07-1995	NONE	

JP 11001530	A	06-01-1999	NONE	

WO 9822521	A	28-05-1998	DE 19648283 A	28-05-1998
			AU 719390 B	11-05-2000
			AU 5484998 A	10-06-1998
			CA 2246163 A	28-05-1998
			CN 1209821 A	03-03-1999
			EP 0879257 A	25-11-1998

DE 19860361	A	29-06-2000	WO 0042092 A	20-07-2000

EP 0963751	A	15-12-1999	JP 2000063225 A	29-02-2000

ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

Continuation of box 210

Claims Nos 1-18 are not searched in part.

The initial phase of the search revealed a very large number of documents that were prejudicial as to novelty. The number is so large that it is impossible to establish from the totality of the claims which possible protection could be rightfully sought (Article 6 PCT).

For this reason, it seems impossible to carry out a meaningful research and/or establish a complete search report relating to the entire scope of the above -mentioned claim(s). The search carried out can only be considered complete for the compounds which are cited in the examples in the description on pages 30,32, 34, 36 and 38.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e)PCT). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case, irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report (Article 19 PCT) or during any Chapter II procedure whereby the applicant provides new claims.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1al Application No

PCT/EP 00/06639

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30 November 1995 (1995-11-30) & JP 07 173178 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 11 July 1995 (1995-07-11) abstract ---	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 April 1999 (1999-04-30) & JP 11 001530 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO LTD), 6 January 1999 (1999-01-06) abstract ---	1,2
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GOEDEL, WERNER A. ET AL: "Introducing rubber into the Langmuir-Blodgett technique" retrieved from STN Database accession no. 126:226116 XP002150493 abstract & POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.) (1997), 38(1), 960 , ---	1,2
A	WO 98 22521 A (GUGGENBERGER RAINER ;SOGLOWEK WOLFGANG (DE); WEINMANN WOLFGANG (DE) 28 May 1998 (1998-05-28) column 3 page 6-13 page 22-24 ---	1,4,13, 19
P,X	DE 198 60 361 A (ESPE DENTAL AG) 29 June 2000 (2000-06-29) page 8-14 ---	1-19
P,X	EP 0 963 751 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 15 December 1999 (1999-12-15) page 7 -page 9 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/06639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/18 C07F7/21 C08L83/10 A61K6/093

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08L A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ISHIKAWA, MITSUO ET AL: "Silicon-carbon unsaturated compounds. 33. Regiochemistry in the photochemical formation of silenes from 1,2,2,2-tetramethyl-, 1,1,2,2-tetramethyl-, and 2-ethyl-1,2,2-trimethylphenyl - vinylidisilane" ORGANOMETALLICS, vol. 10, no. 8, 1991, pages 2701-2706, XP000952617 page 2704 page 2702	1,2
X	WO 94 06807 A (DU PONT) 31 March 1994 (1994-03-31) page 19 --- -/-	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

06/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

oder

A = O, S, NH oder COO für d = 0 und

5 R²⁰ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R²¹ = OH;

10 oder

A = S für d = 1 und

Z = CO und

R²⁰ = N und

15 R²¹ = H;

a = 1, 2 oder 3;

b = 0, 1 oder 2;

a + b = 3;

20 c = 1, 2, 3 oder 4;

d = 0 oder 1.

19. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 oder 2 im dentalen Bereich zur Herstellung von Füllungsmaterialien, Zementen, provisorischen Kronen- und
25 Brückenmaterialien, Verblendmaterialien, Lacken, Sealern, Haftvermittlern, Primern und Bondings.

in der die Reste X, R und R' die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

G = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

R²⁰ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R²¹ = COOH;

oder

A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

R²⁰ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Rest durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppenunterbrochen sein können, und

R²¹ = H;

oder

A = O, S, NH oder COO für d = 1 und

Z = CHR, mit R gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

R²⁰ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können, und

R²¹ = OH;

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere radikalisch polymerisierbare Verbindungen eines oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VII einsetzt:



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 7 definiert sind.

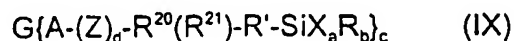
16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymerisat, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer, hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, hydrolytisch kondensiert.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 6 definiert sind.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel IX, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:



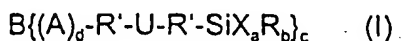
11. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensat einen oder mehrere Initiatoren zusetzt und das Polykondensat thermisch, photochemisch, kovalent-nucleophil oder redoxinduziert härtet.

5

12. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polykondensat vor der Polymerisation eine oder mehrere radikalisch und/oder ionisch polymerisierbare Komponenten zusetzt.

- 10 13. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymerisaten durch radikalische Polymerisation einer oder mehrere C=C-Doppelbindungen enthaltender Verbindungen und gegebenenfalls anderer radikalisch polymerisierbarer Verbindungen und gegebenenfalls durch ionische Polymerisation einer oder mehrerer ionisch polymerisierbarer Verbindungen,
15 durch Einwirkung von Wärme und/oder elektromagnetischer Strahlung und/oder redoxinduziert und/oder kovalent-nucleophil, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrere Initiatoren und/oder eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen, aus Silanen der Formel I:

20

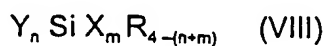


ausgewählt werden, in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

25

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationisch polymerisierbare Verbindungen eines oder mehrere Silane der allgemeinen Formel VIII einsetzt:

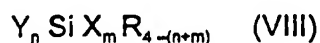
30



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 9 definiert sind

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel VII einsetzt, in der sich der Rest E von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung E' mit zwei oder mehr Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen ableitet.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VIII, gegebenenfalls in vorkondensierter Form einsetzt:



in der die Reste X und R die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonanrest enthält;

n = 1, 2 oder 3;

m = 1, 2 oder 3, mit n + m = 4.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Komponente eine oder mehrere, im Reaktionsmedium lösliche Aluminium-, Titan- oder Zirkoniumverbindungen, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, der Formel:



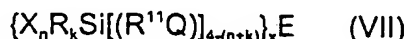
einsetzt, in der M Titan oder Zirkonium bedeutet, die Reste R, R⁰ und X gleich oder verschieden sind, R⁰ Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy darstellt, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2 und X und R wie in Anspruch 1 oder 2 definiert sind.

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe;

5 e = 0, 1, 2 oder 3;

f = 0, 1, 2 oder 3, mit e + f = 1, 2 oder 3.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare
10 Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VII, gegebenenfalls in vorkondensierter Form einsetzt:



- 15 in der die Reste R und X die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

Q = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR'', mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

- 20 E = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung E' mit mindestens einer (für l = 1 und Q = NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet, mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

R'' = Alkyl, Aryl oder Alkylarylen;

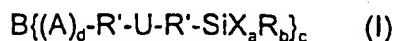
- 25 n = 1, 2 oder 3;

k = 0, 1 oder 2;

l = 0 oder 1;

- 30 x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung E' minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindung in der Verbindung E' ist, wenn l = 1 und Q für NHC(O)O oder NHC(O)NR'' steht.

4. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von Kiesel säurepolykondensaten oder von Kiesel säureheteropolykondensaten durch hydrolytische Kondensation von einer oder mehreren hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder von Feuchtigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Mol-% auf der Basis monomerer Verbindungen der hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel I ausgewählt werden:



- in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen solche Verbindungen einsetzt, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, die radikalisch oder ionisch polymerisierbar sind.
6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VI, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt:



in der die Reste R und X die in Anspruch 1 oder 2 angegebene Bedeutung und die weiteren Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

R^{10} = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können;

2. Silane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel die Reste und Indizes die folgende Bedeutung haben:

5 B = ein ein- bis vierwertiger, geradkettiger oder verzweigter
 organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und
 4 bis 30 Kohlenstoffatomen;

 X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl;

 R = Alkyl, Alkenyl, Aryl;

10 R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit
 jeweils 0 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch
 Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen
 unterbrochen sein können;

 A = C(O)O, OC(O)O, C(O), O, OC(O);

15 U = ein anorganisch modifizierter organischer Rest, der ein Siloxan-,
 Carbosilan- oder Carbosiloxangerüst mit mindestens zwei
 (Siloxan, Carbosiloxan) bzw. einem (Carbosilan) Silicium-Atom
 aufweist und 1 bis 15 C-Atome sowie bis zu 5 zusätzliche
 Heteroatome aus der Gruppe O, N aufweist;

 a = 1, 2 oder 3;

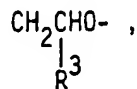
20 b = 0, 1 oder 2;

 a + b = 3;

 c = 1, 2, 3 oder 4;

 d = 0 oder 1.

- 25 3. Verfahren zur Herstellung der Silane nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
 gekennzeichnet, daß eine Dihydridosiliciumverbindung mit einer
 Alkenylsilanverbindung, die hydrolysierbare Gruppen enthält, äquimolar
 umgesetzt wird und die verbliebene Hydridosilylgruppe durch erneute
 Hydrosilylierung mit einer mindestens zweifach ungesättigten organischen
30 Verbindung umgesetzt wird.



5 , wobei R³ ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, oder CH₂CH₂CH₂CH₂O- haben, wenn für die Herstellung des fluorierten Alkanolpolyethers Tetrahydrofuran verwendet wird.

Beispiele von geeigneten Oxyalkylengruppen sind der Oxypropylen-, Oxybutylen-, Oxyoctylen-, Oxydecylen- und Oxydodecylenrest. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können innerhalb des individuellen Moleküls gleiche oder verschiedene Oxyalkylengruppen aufweisen, so daß der Index m in dem einen Fall als absoluter, in dem anderen Fall als durchschnittlicher Zahlenwert zu verstehen ist. Liegen im gleichen Molekül verschiedene Oxyalkylengruppen nebeneinander - statistisch oder blockweise angeordnet - vor, soll das Molekül frei von Oxyethylengruppen sein. Weist das Molekül nur gleiche Oxyalkylengruppen auf, ist also der Wert m als absolut zu verstehen, folgt aus der Untergrenze von m = 3, daß Oxyethylengruppen ausgeschlossen sind.

Verbindungen, die Perfluoralkylgruppen enthalten, sind in der Regel in üblichen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich und deshalb schwierig zu handhaben.

Durch die Anwesenheit von Oxyalkylengruppen mit längerkettigen Resten R³ können die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere nach der Polymerisation, wie Hydrophobie und elastisch/plastisches Verhalten, sowie ihre Löslichkeit beeinflusst und dem Anwendungszweck angepaßt werden.

Die Anzahl der Oxyalkylengruppen ergibt sich aus dem Wert von b und beträgt im Mittel 2 bis 30. Bevorzugt ist ein b-Wert von 5 bis 20.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind solche, bei denen im durchschnittlichen Molekül mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt. Es hat sich gezeigt, daß diese Verbindungen für den vorgesehenen Verwendungszweck besonders geeignet sind.

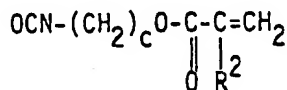
Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen mit dem Kennzeichen, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

Verbindungen, bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen, verbinden hervorragende Eigenschaften mit niedrigem Kosteneinsatz.

Die Synthese von alkoxylierten Perfluoralkanolen erfolgt zweckmäßig durch kationische Polyaddition unter Verwendung von Lewis-Säuren, wie z.B. Bortrifluorid, Bortrifluorid-Etherat und Zinntetrachlorid.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxoalkylenmonoether der allgemeinen Formel

40 $\text{R}^1-(\text{C}_n\text{F}_{2n-1})_a(\text{CH}_2)_b\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_b\text{H}$
mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umgesetzt.

Die Indices haben die bereits angegebene Bedeutung.

Im allgemeinen läuft die Reaktion bereits bei niedrigen Temperaturen, wie z.B. Raumtemperatur, ab. Mäßiges Erwärmen bis auf etwa 100 °C beschleunigt den Ablauf der Reaktion. Auf ein Lösungsmittel kann in den meisten Fällen verzichtet werden. Will man aus verfahrenstechnischen Gründen jedoch nicht auf ein Lösungsmittel verzichten, eignen sich solche Lösungsmittel, die gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, wie z.B. Toluol oder Xylol. Empfehlenswert ist die Verwendung eines Katalysators für die Reaktion des Isocyanates mit dem Alkohol. Derartige Katalysatoren sind dem Fachmann geläufig und der Literatur zu

entnehmen. Besonders bevorzugt sind Zinnkatalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat und Zinnoctoat.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation ist den Reaktionsansätzen eine hinreichende Menge eines geeigneten Polymerisationsinhibitors zuzusetzen. Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder t-Butylcatechol.

Die erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch einerseits ihren makromolekularen Charakter und andererseits ihre ungesättigte Endgruppe aus, die wiederum zur Polymerisation befähigt ist; in der Fachwelt nennt man deshalb diese Verbindungen auch Makromonomere.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als härtbare Monomere im Dentalbereich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hierfür mit in der Dentaltechnik üblichen Zusatzstoffen compoundingiert. Solche Zusatzstoffe können Füllmittel, wie insbesondere hydrophobisierte - Glaskeramik, feinteilige Kieselsäure oder Pigmente oder Modifizierungsmittel sein. Die Modifizierungsmittel dienen dazu, bestimmte anwendungstechnisch wichtige Eigenschaften, wie Elastizität, Reißfestigkeit, Alterungsbeständigkeit, Verträglichkeit, zu optimieren.

Weitere geeignete Modifizierungsmittel sind Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Butandiolmethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und Pentaerythrittetramethacrylat.

Den Zubereitungen werden ferner Katalysatoren für die strahlungsinduzierte Polymerisation, wie Benzil-dimethylketal, 2,3-Bornandion, Dimethylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid, Benzophenon, Diethoxyacetophenon, in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% zugestzt. Die Härtung der Zubereitung erfolgt mit Hilfe in der Dentaltechnik üblicher Lampen, deren Strahlung eine Wellenlänge von 200 bis 550 nm hat.

Die Härtung kann auch mit peroxidischen Katalysatoren oder Initiatoren bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Hierzu werden Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, eingesetzt. Bei niedrigen Temperaturen ist eine Vernetzung mit Hilfe von Redox-Initiatoren möglich. Beispiel eines solchen Redox-Initiators ist das System Dibenzoylperoxid/N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin.

Die Compoundierung mit diversen Additiven und die Aushärtung der erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäureester zu anwendungstechnisch optimalen Dentalprodukten geschieht in an sich bekannter Weise und kann bei spielsweise den oben zitierten Publikationen, insbesondere den EP-A2-0 201 031 und 0 201 778, entnommen werden.

Beispiel

a) Herstellung eines α -Hydroxy- ω -perfluoralkanolpolyethers (nicht erfindungsgemäß)

170 g (ca. 0,37 Mol) Perfluorooctylethanol und 9,2 g Zinntetrachlorid werden in einem Druckreaktor unter Reinstickstoff auf 60 °C aufgeheizt und dazu über 3 h 163 g (ca. 2,8 Mol) Propylenoxid gegeben. Nach einer Nachreaktion mit der Dauer von 0,5 h wird abgekühlt. Die an einer Probe des Produktes ermittelte Epoxidzahl von 0,01 zeigt an, daß die Reaktion weitgehend beendet ist. Das Produkt wird mit 25 vol.-%igem Ammoniak neutralisiert, das Wasser bei 80 °C und 10 Torr abdestilliert und schließlich in Gegenwart eines Filterhilfsmittels filtriert.

Die naßanalytisch ermittelte Hydroxylzahl beträgt 63, was bei einer angenommenen Funktionalität von 1 einem Molekulargewicht von ca. 890 entspricht.

b) Herstellung eines α -Methacryloyl- ω -perfluoralkanolpolyetherurethans (erfindungsgemäß)

445 g (ca. 0,5 Mol) des α -Hydroxy- ω -perfluoralkanolpolyethers aus a) werden mit 0,3 g 2,6-Di-tert.-Butylkresol versetzt und auf 45 bis 50 °C erwärmt. Unter stetigem Rühren werden nun 77,5 g (ca. 0,5 Mol) Isocyanatoethylmethacrylat, dem ein Tropfen Dibutylzinndilaurat zugesetzt wurde, zugetropft. Die Reaktionstemperatur sollte 60 °C nicht überschreiten. Der Reaktionsverlauf wird im IR-Spektrometer bis zum restlosen Verschwinden der NCO-Absorptionsbande verfolgt, die dafür erforderliche Zeit beträgt etwa 12 h, kann aber durch Hinzufügen von Zinn(II)octoat verkürzt werden. Die Ausbeute beträgt annähernd 100 %. Das osmometrisch ermittelte Molekulargewicht beträgt 1040 und entspricht damit dem theoretisch ermittelten Molekulargewicht.

c) Herstellung eines weichbleibenden Unterfütterungsmaterials für Dentalprothesen

60 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Verbindung aus b) werden mit 30 Gew.-Teilen 2,2,3,3-Tetrafluoropropylmethacrylat und 10 Gew.-Teilen 2,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,5-pentandiol-dimethacrylat gemischt. Der Mischung werden 1,5 Gew.-% Di-Benzoylperoxid zugesetzt.

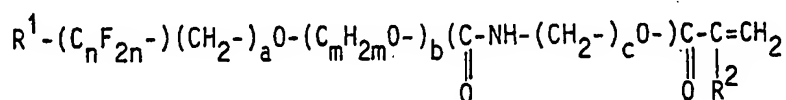
- 5 Teile hydrophobe Kieselsäure zugegeben. Es entsteht eine klar-transparente Paste, die sowohl im Preßs als auch im Injektions-Verfahren als weiches Unterfütterungsmaterial für Dentalprothesen verwendet werden kann. Die Aushärtung erfolgt bei 70 bis 90 °C im Wasserbad innerhalb von 1 bis 3 h.

Tabelle

Beispiel	Wasseraufnahme mg/cm ²	Shore A Härte 37 °C
c)	0,80 ± 0,20	30 - 35
Handelsprodukt auf Silikonbasis	1,70 ± 0,80	30 - 35
Handelsprodukt auf Basis weichgemachter Methacrylate	6,90 ± 1,20	47 - 50

Ansprüche

1. Makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

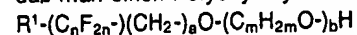
m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

2. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

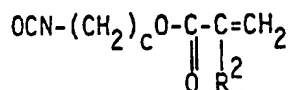
3. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

4. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.

5. Verfahren zur Herstellung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel



- mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in, an sich bekannter Weise bei Temperaturen

eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umgesetzt.

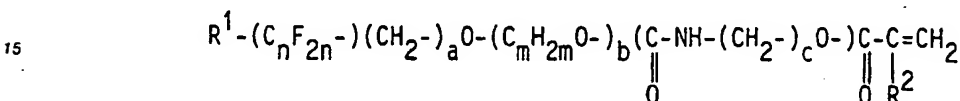
6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.

7. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 6 als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

10

1. Verfahren zur Herstellung von makromonomeren Fluoralkylgruppen aufweisenden (Meth-)acrylsäureestern der allgemeinen Formel



20 wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

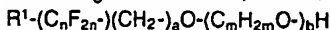
c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

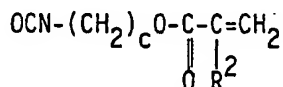
25 m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel



mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel

30



35 wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

45 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.

5. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.

50 6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 5 als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 89121422.3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) X5
A	<u>US - A - 4 508 916</u> (NEWELL et al.) * Ansprüche 1,2,5; Beispiele; Spalte 5, Zeilen 8-12 *	1,5	C 07 C 271/16 C 07 C 271/18 C 08 F 14/18 A 61 K 6/083
A	<u>US - A - 4 612 356</u> (FALK) * Ansprüche 1,2; Spalte 2, Zeilen 25-40 *	1,5	
A	<u>US - A - 4 616 073</u> (ANTONUCCI) * Anspruch 1 *	1,6	
A	<u>US - A - 4 644 043</u> (OHMORI et al.) * Anspruch 1; Zusammen- fassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) X5
			C 07 C 271/00 C 08 F 2/00 C 08 F 14/00 C 08 F 214/00 C 08 F 20/00 A 61 K 6/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN		06-02-1990	PUSTERER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument *	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

